

APPARATUS AND METHOD FOR MOLDING POLYESTER ARTICLES HAVING LOW ACETALDEHYDE CONTENT DIRECTLY FROM THE MELT FORMATION USING FLASH TANK DEVOLATILIZATION

Patent number: WO9841560
Publication date: 1998-09-24
Inventor: TREECE LANNEY CALVIN; OLSEN ERIC GRAY; SHELBY MARCUS DAVID; CARROLL MAX LAMAR JR; EKART MICHAEL PAUL; WEINHOLD STEPHEN
Applicant: EASTMAN CHEM CO (US)
Classification:
- international: **B29B17/00; B29C45/18; B29C45/63; B29C47/00; B29C47/50; B29C67/24; C08G63/78; B29B17/00; B29C45/18; B29C45/58; B29C47/00; B29C47/38; B29C67/24; C08G63/00; (IPC1-7): C08G63/88**
- european: **B29B17/00B; B29C45/18C; B29C45/63; B29C47/00B; B29C47/50B; B29C47/50C; B29C67/24D; C08G63/78; C08G63/78A**
Application number: WO1998US05479 19980319
Priority number(s): US19970041056P 19970320; US19970957522 19971024

Also published as:

EP0968243 (A1)
US5980797 (A1)
CA2283677 (A1)
EP0968243 (B1)
ES2175690T (T3)

more >>

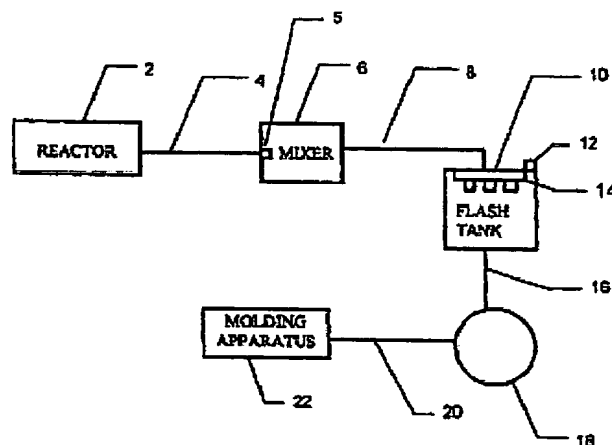
Cited documents:

DE1950305
DE1950568
US3470070
US4294652

Report a data error here

Abstract of WO9841560

An apparatus and a method for molding of polyester articles having low acetaldehyde content directly from a melt without intermediate solidification of the molten polyester. A melt to mold process is used wherein an acetaldehyde stripping agent is mixed into a polyester melt before devolatilization in a flash tank. The devolatilized polyester is pumped out of the flash tank and injected into a mold, thus forming a shaped article. The apparatus may include one or more flash tanks in one devolatilization line, or multiple devolatilization lines may be used stemming from one main polymerization reactor. The final shaped article should contain less than 10 ppm of acetaldehyde.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

文献6

全項目

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
 (12)【公報種別】公表特許公報(A)
 (11)【公表番号】特表2001-516389(P2001-516389A)
 (43)【公表日】平成13年9月25日(2001. 9. 25)
 (54)【発明の名称】フラッシュタンク脱蔵を用いる溶融成形で直接低アセトアルデヒド含量のポリエステル成形品を成型する装置及び方法
 (51)【国際特許分類第7版】

C08G 63/88

【F1】

C08G 63/88

【審査請求】未請求
 【予備審査請求】有
 【全頁数】24

- (21)【出願番号】特願平10-540822
 (86)(22)【出願日】平成10年3月19日(1998. 3. 19)
 (85)【翻訳文提出日】平成11年9月17日(1999. 9. 17)
 (86)【国際出願番号】PCT/US98/05479
 (87)【国際公開番号】WO98/41560
 (87)【国際公開日】平成10年9月24日(1998. 9. 24)
 (31)【優先権主張番号】60/041, 056
 (32)【優先日】平成9年3月20日(1997. 3. 20)
 (33)【優先権主張国】米国(US)
 (31)【優先権主張番号】08/957, 522
 (32)【優先日】平成9年10月24日(1997. 10. 24)
 (33)【優先権主張国】米国(US)
 (81)【指定国】EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, C F, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, C U, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, L R, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, T J, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW
 (71)【出願人】
 【氏名又は名称】イーストマン ケミカル カンパニー
 【住所又は居所】アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, ノース イーストマン ロード 100
 (72)【発明者】
 【氏名】トリース, ラニー キャルビン
 【住所又は居所】アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングスポート, パトリッジ プレイス 112
 (72)【発明者】
 【氏名】オルセン, エリック グレイ
 【住所又は居所】アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, ピー. オー. ボックス 3701
 (72)【発明者】
 【氏名】シェルビー, マーカス デビッド
 【住所又は居所】アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングスポート, パクトラス ロード 299
 (72)【発明者】
 【氏名】キャロル, マックス ラマー ジュニア
 【住所又は居所】アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, サセックス ドライブ 1025
 (72)【発明者】
 【氏名】エカート, マイケル ポール
 【住所又は居所】アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, グランドビュー コート 240
 (72)【発明者】
 【氏名】ウェインホルド, スティーブン
 【住所又は居所】アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, リッジビュー ストリート 3272
 (74)【代理人】
 【弁理士】
 【氏名又は名称】石田 敬(外4名)

(57)【要約】

溶融ポリエステルを中間固化させることなく、直接溶融物から低アセトアルデヒド含有ポリエステル成形品を成型する装置及び方法。成型工程には溶融物が用いられ、フラッシュタンクでの脱蔵の前に、アセトアルデヒド除去剤をポリエステル溶融物に混入する。脱蔵ポリエステルは、フラッシュタンクから汲み出され型に注入され、それによって成形物品が成型される。装置は1つの揮発分除去ラインに、1つもしくはそれより多くのフラッシュタンクを含んでいてもよく、又は1つの主重合反応装置から分岐した複数の脱蔵ラインが用いられてもよい。最終的な成形物品のアセトアルデヒド含量は10ppmより少ない。

【特許請求の範囲】

1. a) ポリエステル前駆体を反応させて、熔融ポリエステルホモポリマー又はコポリマーを生成せしめる手段;
b) 熔融ポリエステルの、中間固化させることなく、超大気圧下に熔融ポリエステル及びアセトアルデヒド除去剤の混合物を生成することができる、ミキサー中に流す手段; アセトアルデヒド除去剤をミキサー中に注入する手段;
c) 1つ又はそれ以上の、ミキサーに背圧を付与することができるダイを通して、内部が減圧状態に保持されているフラッシュタンクの上部に混合物を流す手段; フラッシュタンクからの吐出ガス、蒸気及びアセトアルデヒドを除去する手段; 及び
d) 集められた脱蔵ポリエステルのフラッシュタンクから取り出し、その脱蔵ポリエステルの成型装置に注入する手段、を含んでなる成型熱可塑性成形品の製造装置。
2. ミキサーが静電ミキサー、ギアポンプ、一軸押出機又は多軸押出機を含んでなる請求項1に記載の装置。
3. 手段(d)がラムアキュムレータ、ギアポンプ又は押出機を含んでなる請求項1に記載の装置。
4. (c)がマニホールド形状に配列された複数のダイを含んでなる請求項1に記載の装置。
5. 工程(a)からの熔融ポリエステルの、中間固化させることなく、複数の、超大気圧下に熔融ポリエステル及びアセトアルデヒド除去剤の混合物を生成できるミキサー中に流す手段; アセトアルデヒド除去剤をミキサー中に注入する手段;
d) それぞれの混合物を、1つ又はそれ以上の、ミキサーに背圧を付与することができる、ダイを通して、内部が減圧状態に保持されている複数のフラッシュタンクの上部に流す手段; フラッシュタンクからの吐出ガス、蒸気及びアセトアルデヒドを除去する手段; 及び
e) 集められた脱蔵ポリエステルのフラッシュタンクから取り出し、その脱蔵ポリエステルの成型装置に注入する手段、を含んでなる請求項1に記載の装置。
6. フラッシュタンクから集められた脱蔵ポリエステルの、その脱蔵ポリエステルの成型装置に注入する前に、少なくとも1つの追加のフラッシュタンクに流す手段であって、それぞれ、内部が減圧状態に保持する手段を含む追加のフラッシュタンクの上部に1つ又はそれ以上の追加のダイを含む手段; 及び、その追加のフラッシュタンクからの吐出ガス、蒸気及びアセトアルデヒドを除去する手段、を含んでなる請求項1に記載の装置。
7. a) ポリエステル前駆体を反応させて、熔融ポリエステルホモポリマー又はコポリマーを生成せしめ;
b) 工程(a)からの熔融ポリエステルの、中間固化させることなく、ミキサー中に連続的に流し、アセトアルデヒド除去剤をミキサー中に注入して、アセトアルデヒド除去剤をその熔融樹脂と、超大気圧下に混合することにより、そのポリエステルとアセトアルデヒド除去剤の混合物を形成せしめ;
c) 混合物を、ミキサーに背圧を付与する1つ又はそれ以上のダイを通して、内部が減圧状態に保持されているフラッシュタンクの上部に流し、一方、フラッシュタンクからの吐出ガス、蒸気及びアセトアルデヒドを除去し; そして
d) 集められた脱蔵ポリエステルのフラッシュタンクから取り出し、そしてその脱蔵ポリエステルの成型装置に注入すること、を含んでなる成型されたポリエステル成形品の製造方法。
8. アセトアルデヒド低減剤を工程(b)の前に添加して、除去剤との混合物を生成する前にポリエステル中のアセトアルデヒドの量を減少させる請求項7に記載の方法。
9. アセトアルデヒド低減剤がポリアミド又はポリエステルアミドを含んでなる請求項8に記載の方法。
10. 成型の前にさらにアセトアルデヒドの量を減少させるために、脱蔵ポリエステルのフラッシュタンクから取り出された後に、アセトアルデヒド低減剤を脱蔵ポリエステルと混合する請求項7に記載の方法。
11. アセトアルデヒド低減剤がポリアミド又はポリエステルアミドを含んでなる請求項10に記載の方法。
12. 除去剤が、窒素、一酸化炭素、 $C_1 \sim C_4$ 炭化水素、除湿空気及び貴ガスからなる群から選ばれる請求項7に記載の方法。
13. 除去剤が窒素又は二酸化炭素である請求項7に記載の方法。
14. 熔融ポリエステルの、ポリマー1ポンド当たり約1.0SCF又はそれより少ない量の除去剤を注入する請求項7に記載の方法。
15. 工程(a)からの熔融ポリエステルの、中間固化させることなく、複数のミキサー中に連続的に流し、そしてアセトアルデヒド除去剤をミキサー中に注入して、そのアセトアルデヒド除去剤をその熔融樹脂と超大気圧下で混合することにより、ポリエステルとアセトアルデヒド除去剤の混合物を生成せしめ;
c) それぞれの混合物を、ミキサーに背圧を付与する、1つ又はそれ以上のダイを通して、内部が減圧状態に保持されているフラッシュタンクの上部に流し込み、そしてフラッシュタンクからの吐出ガス、蒸気及びアセトアルデヒドを除去し; そして
d) 集められた脱蔵ポリエステルのフラッシュタンクから取り出し、そしてその脱蔵ポリエステルの複数の成型装置に注入すること、を含んでなる請求項7に記載の方法。
16. ダイからの背圧が約1,000～約3,000psiである請求項7に記載の方法。
17. 熔融ポリエステルの温度が約255°C～290°Cの範囲である請求項7に記載の方法。
18. フラッシュタンクの減圧が約5mmHg～約50mmHgの範囲である請求項7に記載の方法。
19. 集められた脱蔵ポリエステルの成型装置に注入する前に、1つ又はそれ以上の追加のダイを通して、内部が減圧状態に保持されている少なくとも1つの追加のフラッシュタンクの上部に導流し、吐出ガス、蒸気及びアセトアルデヒドをその追加のフラッシュタンクから除去する工程を含んでなる請求項7に記載の方法。
20. 混合物をマニホールド形状に配列された複数のダイを通して流すことを含んでなる請求項7に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

フラッシュタンク脱蔵を用いる熔融成形で直接低アセトアルデヒド含量のポリエステル成形品を成型する装置及び方法
発明の分野 本発明はポリエステル成形品を成型する装置及び方法に関する。更に詳しくは、本発明は、フラッシュタンクでの脱蔵(揮発分除去)を利用して、アセトアルデヒドの含量の少ないポリエステル成形品を成型する装置及び方法に関する。

発明の背景 ポリエステルは、繊維、成型物、フィルム、シート、食品用トレイ、並びに、食品及び飲料の容器の製造に広く用いられている。これらのポリエステルは、一般に、この技術分野においてよく知られた熔融相重合反応により製造する。その後の押出又は成型操作のために、生成したポリエステルのペレット化することは、この技術分野で通常に行われていることであるが、その操作ではペレット化ポリエステルの再熔融が必要となる。しかしながら、熔融相でポリエステルを処理する間に、ある種の望ましくない副生物が生成する。そのような副生物の一つは、重合及びその後のポリエステルの熔融処理の間に、副生物として継続的に生成するアセトアルデヒドである。アセトアルデヒドは、食品及び飲料の容器の中に存在するときに、食品及び飲料製品を汚染することが知られている。従って、アセトアルデヒド含量が低水準又はゼロ水準の成型ポリエステル容器を製造することが望ましい。

ポリエステルポリマーを製造するためには、三段法が一般に用いられてきた。この方法は、典型的には、当該技術分野で公知の、熔融相重合技法により低分子量ポリエステル前駆体を調製することを含んでいる。この前駆体は、次いでペレット化され固相重合される。典型的には、固相重合の間、ペレットからのアセトアルデヒド及びその他の副生物を除去するために不活性ガスが用いられ、約1ppm又はそれより少ない低アセトアルデヒド含量のペレットが製造される。しかし

ながら、このペレットが再溶融され成型物に成形されるとき、ポリエステル中のアセトアルデヒド含量は、約8ppm～約10ppm又はそれより多い望ましくないレベルにまで増加する。従って、アセトアルデヒド含量の低いポリエステル成形品を製造する更に有効な方法が望まれている。

米国特許第5,597,891号には、溶融ポリエチレンテレフタレート(PET)のアセトアルデヒド含量を、その溶融ポリエステルに不活性ガスを混合することにより、食品包装物品に直接用いるに適するレベルにまで低下させる、改良された方法が記載されている。この方法においては、連続スクリュウ搬送機、例えば一軸又は多軸押出機などの排気により揮発分の除去が起こる。米国特許第4,734,243号には、材料を連続的に可塑化して複数の射出装置に順次供給する可塑化装置が装備されたプラスチック用射出成形機について記載されている。ドイツ特許第19505680号及び米国特許第5,656,221号には、不活性ガスがポリエステル溶融物の流れの中に導入されることによる、溶融物から瓶の予備成形物の製造方法が記載されている。この方法ではベント付き押出機で揮発分の除去が起こる。米国特許第5,656,719号には、熱可塑性ポリエステルから如何なる風味も移ることのない成型包装物の直接製造について記載されている。不活性ガスは据え付けのパイプラインミキサーによってポリエステル中に分散し、ポリエステルは拡張されたパイプの部分で減圧下に脱気される。

特開平5-315154号には、それにより該ポリマー中に存在する揮発分が気化し除去される、水の注入、分散、泡立て及び脱気のための方法及び装置が記載されている。ヨーロッパ特許公開第0525748A1号には、ポリマースラリーから炭化水素を除去する方法及び装置が記載されている。米国特許第3,470,070号には、水素化ポリブタジエンからヘキサンが除去される同様の手順が記載されている。米国特許第3,458,494号には、ポリエチレンからシクロヘキサンを除去するフラッシュタンク装置が記載されている。廃水はノズルを通してフラッシュタンク中にフラッシュされ、そこで熱交換板に接触してその溶媒が揮発する。米国特許第3,476,736号には、ポリオレフィン類での排気押出機による溶媒回収について記載されている。米国特許第5,380,822号及び同第5,350,813号には、水又は適当な凝集性流体を溶融物中に注入し、排水をフラッシュタンクに通すことによりポリマー中に残留するモノマーを除去する方法が記載されている。米国特許第5,543,495号には、不活性ガスが高温の縮合ポリマー溶融物中に注入される方法が記載されている。米国特許第3,989,677号には、溶融物を水又は蒸気で処理してベント付き押出機で脱蔵することによる、ポリアミド製造の改良方法が記載されている。米国特許第4,728,701号には、重合後のアクリレートポリマーから溶媒及びモノマーを除去するため、フラッシュタンクでの脱蔵が使用されることについて記載されている。米国特許第4,294,652号には、多数の槽又は段を利用する改良された脱蔵器(devolatilizer)について記載されている。

Johnson, John M. (Popular Plastics and Packaging, 1994年4月、第59頁)

は、ベント付き押出機及びフラッシュタンクを含む、脱蔵のための多くの手段について論じている。この方法は、ポリエステルが重合され、次いで所望の形に成型される前に溶融物から直接揮発分が除去される、成型までの溶融物の工程に対してよりも、むしろペレット化されたポリマーの処理に対して適用されている。Mack, M.H.ら(Proceedings of ANTEC'93, SPE, 第1060頁)は、排気一軸押出機を用いてLDPE中の残留炭化水素を除去するに際してのいろいろな除去剤の効果について記載している。Meister, B.J.ら(Ind. Eng. Chem. Res.28, 1989年、第1659頁)は、工業用ポリスチレンラインにおいて揮発分除去をフラッシュタンクで行うことについて開示している。除去剤については教示されていない。本発明は、アセトアルデヒド含量が少ないポリエステル成形品を製造する改良装置及び方法を提供する。本発明の実施において、溶融ポリエステルは、ポリエステル前駆体が連続的に反応し、そしてポリエステルに対して不活性なアセトアルデヒド除去剤をその溶融物中に圧力下に注入することによって調製する。ポリエステルは次いで、減圧下にフラッシュタンク中で蒸発物を除去し、そして溶融物から直接成型品に成形される。本発明の装置及び方法は、ペレット化ポリエステルの再処理というコストのかかる工程を避け、アセトアルデヒド含量が少ないことと共に、よりよい色調、高い分子量を有し、且つ物理的欠陥がより少ない卓越した品質の成形品を形成する。

発明の要約 本発明は：a)ポリエステル前駆体を反応させて、溶融ポリエステルホモポリマー又はコポリマーを生成せしめる手段；

b)溶融ポリエステルの、中間固化させることなく、ミキサー中に流す手段；

アセトアルデヒド除去剤をミキサー中に注入する手段(なおここでミキサーは、超大気圧下で溶融ポリエステル及びアセトアルデヒド除去剤の混合物を生成することができる)；

c)1つ又はそれ以上のダイを通して、その内部が減圧状態に保持されているフラッシュタンクの上部に混合物を流す手段(なおここでダイはそのミキサーに背圧を付与することができる)；そのフラッシュタンクからの吐出ガス、蒸気及びアセトアルデヒドを除去する手段；及び d)集められた脱蔵ポリエステルのフラッシュタンクから取り出し、その脱蔵ポリエステルの成型装置に注入する手段、を含んでなる成型された熱可塑性成形品の製造装置を提供する。

本発明はまた：a)ポリエステル前駆体を反応させて、溶融ポリエステルホモポリマー又はコポリマーを生成せしめ；

b)工程(a)からの溶融ポリエステルの、中間固化させることなく、ミキサー中に連続的に流し、アセトアルデヒド除去剤をミキサー中に注入して、アセトアルデヒド除去剤をその溶融樹脂と、超大気圧下に混合することにより、そのポリエステルとアセトアルデヒド除去剤の混合物を形成せしめ；

c)その混合物を、1つ又はそれ以上のダイを通して、内部が減圧状態に保持されているフラッシュタンクの上部に流し、ダイがミキサーに背圧を付与し、またそのフラッシュタンクからの吐出ガス、蒸気及びアセトアルデヒドを除去し；

そして d)集められた脱蔵ポリエステルのフラッシュタンクから取り出し、そしてその脱蔵ポリエステルの成型装置に注入すること、を含んでなる成型された成形品の製造方法を提供する。

図面の簡単な説明 図1は、本発明の方法を模式的に表記したものを示す。

図2は、1つより多い蒸発物除去のラインが用いられている別の態様を模式的に表記したものを示す。

図3は、連続したフラッシュタンクが用いられている本発明のもう1つの態様を模式的に表記したものを示す。

好ましい態様の詳細な説明 本発明は、フラッシュタンクでの脱蔵を利用して溶融ポリエステルポリマーからアセトアルデヒドを除き、必要に応じて、引き続き直接成型によりアセトアルデヒド含量が約10ppmより少ない成形品を成型する装置及び方法を提供する。

本発明の方法は、少なくとも1つのジカルボン酸と少なくとも1つのグリコールとのエステル化と、それに続く高分子量ポリエステル生成のための重縮合による公知の最初のポリエステル生成工程、及びそれに続くポリエステルの成形品への成型を含んでなる。ポリエステルポリマーは、溶融相においてモノマーから調製され、少なくとも1つの成型機又はその他の成型機に、その成型機投入前にポリエステルの固化させずに、直接供給される。

本発明の実施において、ポリエステル組成物が調製されるが、それは二塩基酸、例えばジカルボン酸、又はその低級アルキルジエステルと、グリコールとを縮合させることにより製造することができる。ポリエステルの生成のために採用できるジカルボン酸及びその低級アルキルジエステルには、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、二安息香酸、ヘキサヒドロフタル酸及びビス-*p*-カルボキシフェノキシエタンがある。非常に有用なナフタレンジカルボン酸には、2, 6-, 1, 4-, 1, 5-又は2, 7-異性体が含まれるが、1, 2-, 1, 3-, 1, 6-, 1, 7-, 1, 8-, 2, 3-, 2, 4-, 2, 5-及び/又は2, 8-異性体もまた使用可能である。

二塩基酸は約2～約40の炭素原子を含むことができ、イソフタル酸、アジピン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン

酸、フマル酸、ダイマー酸、シスーもしくはトランスー-1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸の各種の異性体等を含んでよい。好ましい二塩基酸には、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸及びそれらの混合物が含まれる。二塩基酸は、酸の形態で、酸無水物の形態で又はそれらのエステル、例えばジメチルエステルとして使用することができる。1つもしくはそれ以上のこれらの酸及び／又はそれらの低級アルキルジエステルは、約3～約10の炭素原子を有するグリコールを含み、そしてエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール等を含む1つもしくはそれより多くのグリコールと反応する。1, 4-シクロヘキサジメタノールはシスーもしくはトランスーの形態であってもよく、又はシス／トランス混合物としてであってもよい。好ましいグリコールには、エチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール及びそれらの混合物が含まれる。1つ又はそれ以上のジエステルが、1つ又はそれ以上のグリコールと反応することができるので、本発明のポリエステルフィルムは、ホモポリエステルのみに限られるものではなく、混合ポリエステル、例えばその他のモノマーとのコポリマー並びにコポリエステルが含まれる。

本発明において特に有用なポリマーは、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレンジカルボキシレート)及び、約50モル%までの変性二塩基酸及び／又はグリコールを含有するコポリエステルを含む。本発明が想定する範囲内のポリエステルのうち、好ましいものは少なくとも主成分量のポリエチレンテレフタレートを含むものであり、最も好ましいものはポリエチレンテレフタレートである。ポリエチレンテレフタレートは、それ自身2つの異なる方法のうちの1つによって中間体として生成される。ビスー(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの重合により製造されるポリマーから生成される。ビスー(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを製造する方法の1つは、米国特許第3,050,533号に記載されているように、テレフタル酸のエチレングリコールとの直接エステル化によるものである。この方法における反応の副生物は水であり、反応生成物から除去される。ビスー(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを製造する第2の方法は、テレフタル酸のジアルキルエステル、好ましくはジメチルテレフタレートのエチレングリコールとのエステル交換によるものである。好ましくは、エチレングリコール2モル割合がジアルキルテレフタレート1モル割合と反応する。より好ましくは、ジアルキルテレフタレート1モル割合当たり2モル割合より多いエチレングリコールが使用されるが、これはこのような条件下で最初のエステル交換反応がより迅速、且つ完全に起こるためである。エステル交換反応は高温条件下で進められる。例えば、反応混合物のほぼ沸点から約250°Cまでの範囲の温度を用いることができる。その反応は、大気圧、亜大気圧又は超大気圧で起こりうる。エステル交換反応の副生物はアルコールである。例えば、もしジメチルテレフタレートが使用されれば、メタノールが生成する。アルコールは次いで反応生成物から除去される。

反応速度を高めるため、多くの公知の触媒をそのエステル交換反応に採用することができる。使用できる典型的なエステル交換触媒には、チタニウムアルコキシド、ジブチル錫ジラウレート、及び酸化アンチモンもしくは三酢酸アンチモンが含まれ、単独で又は組み合わせ、必要に応じて、亜鉛、マンガン又はマグネシウムの酢酸塩もしくは安息香酸塩、及び／又は当業者が公知の触媒物質と共に用いられる。リン及びコバルト化合物もまた、必要に応じて、反応の始めから存在してもよいし、また工程における都合のよい如何なる時点で添加されてもよい。

中間体ビスー(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートが製造された後、それは、グリコール又は水の除去を可能にする条件下で、エチレングリコール又は反応混合物の沸点より高い温度に加熱することにより、ポリエチレンテレフタレートに転化させる。所望なら、加熱は325°Cのような高さの温度であってもよい。

加熱の間、圧力は過剰なグリコール又は水の除去を早めるため低くされる。最終ポリエチレンテレフタレートは、オーククロロフェノール中25°Cで測定して、0.3dL/gを超えるインヘレント粘度を有することができる。より好ましくは、そのポリマーのインヘレント粘度は、オーククロロフェノール中25°Cで測定して、約0.4～約1.0dL/gの範囲である。さらに好ましくは、本発明で使用するポリエチレンテレフタレートは、オーククロロフェノール中25°Cで測定して、約0.5～約0.7dL/gのインヘレント粘度を有する。本発明のポリマーを含む熱可塑性ポリエステルは、好ましい融点の範囲約200°C～約330°C、又はより好ましくは約220°C～約290°C、そして最も好ましくは約250°C～約275°Cを有する。

ポリエステルコポリマーのコモノマーとして用いるのに適当なものは、アクリル酸及びメタクリル酸の、また芳香族及び脂肪族ポリオール、エーテル、エステル、並びに、部分エステルのような成分である。このようなコモノマーの製造については、当該技術分野ではよく知られている。

多くの種類の異なる添加物もまた、その最終物品における望ましい特性の性質に依存して、その溶融物中に加えることができる。そのような添加物には、これに限定されるものではないが、着色剤、酸化防止剤、アセトアルデヒド低減剤、安定剤、例えばUV及び熱安定剤、衝撃性改良剤、重合触媒失活剤、溶融強度増強剤、鎖延長剤、静電防止剤、滑剤、成核剤、溶媒、充填剤、可塑剤等が含まれる。

図1を参照すると、ポリエステルホモポリマー又はコポリマー前駆体はまず反応器2で重合する。重合後、溶融したポリエステルは、その溶融ポリエステルを、中間固化させることなく、導管4を通してミキサー6に流れ込むが、通常は、一般に約0.5～約1.0の範囲、より好ましい範囲では約0.7～約0.9のインヘレント粘度(IhV)を有している。本明細書に使用する「IhV」は、フェノール(60容量%)及びテトラクロロエタン(40容量%)の混合物100ml中にポリマー0.5gが溶解している溶液で測定されたポリマーのインヘレント粘度を指す。ミキサー6は、溶融ポリエステルとアセトアルデヒド除去剤との混合物を、超大気圧下に生成する。適当なミキサーには、静電ミキサー、ギヤーポンプ、一軸又は多軸押出機が含まれ、それらは全て当該技術分野で公知である。アセトアルデヒド除去剤は、ミキサー6中に注入ノズル5によって約1.0SCF/lbポリマー又はそれより少ない割合で注入される。ミキサーの活動が溶融ポリエステル中に小さな気体の泡をたくさん作る。ポリエステル中に存在するアセトアルデヒド及びその他の副生物はその気体の中に拡散する。ポリエステルに対して不活性な適当な除去剤には、窒素、一酸化炭素、 $C_1 \sim C_4$ 炭化水素、除湿空気及び貴ガスが含まれる。より好ましい除去剤は一酸化炭素及び窒素である。工程を通じて、溶融ポリエステルはポリエステルの融点より高い温度に保たれているが、好ましくはその融点より約10°C～約15°C高い温度を超えない温度に保たれているのがよい。好ましいポリエステルの温度は約255°C～約290°Cの範囲である。

この時点でポリエステル除去剤混合物が、脱蔵するためにフラッシュタンク10に流入する。この脱蔵は、アセトアルデヒド、気体、蒸気及びその他の揮発性成分を溶融ポリエステルから取り除くために減圧条件下に行われる。そのような減圧条件下で圧力低下が溶融気泡物を生成する。フラッシュタンク10の中で維持される減圧は、約5mmHg～約50mmHgの範囲である。混合物はミキサーからフラッシュタンクに導管8を通して流れフラッシュタンク10の上部に、ミキサー6に背圧を与える1つ又はそれより多くのダイ14を通して流入する。ダイ14は、必要に応じて、図1に示されるようにマニホールド形状に配列することができる。ダイ14からの背圧は、除去剤をミキサー中に保持するために十分なレベルであり、約1,000psi～約3,000psiの範囲である。ダイ14はポリエステル除去剤混合物を多数のストランド、フィラメント又はリボンにして押し出し、それらはフラッシュタンク10の底に落下すると勢よく発泡する。混合物の発泡は、フラッシュタンク10内の減圧とポリエステル内に同伴された気体との間の大きな圧力差によって生じる。ダイ14は、混合物の表面積を最大にするようにその混合物を押し出すので、その混合物がフラッシュタンク10の床に落下すると、揮発分がポリエステルからより迅速に脱出することができる。脱蔵が進むと、フラッシュタンク10内に蓄積された気体、蒸気又はアセトアルデヒドはいずれも排気口12を通して放出される。ポリマーはフラッシュタンクの底で集められ、そしてアセトアルデヒド除去剤が実質的に完全に除去されるように適当な滞留時間が与えられる。滞留時間は、ポリマーの流れ速度及びポリマ

一がダイからタンクの底まで落下するに要する時間によって支配される。最も適当な滞留時間は当業者によって容易に決定されることが出来る。

脱蔵に続いて、集められたポリエステルは、ライン16に沿って送入又は注入手段18に送られるが、それは集められたポリエステルをフラッシュタンク10の底から抜き出す抽出スクリーを含まないものである。ポリエステルは次いで、送入又は注入手段18からライン20に沿って成型装置22に流入し、そこで成形物に成形される。注入手段18はラムアキュムレータ、ギヤーポンプまたは押出機であることができる。ギヤーポンプは比較的剪断力が低く且つ滞留時間が短いという利点を有するので、アセトアルデヒドの発生をほとんど伴わない。代わりに、排気押出機も溶融物を抜き出すために使用できるが滞留時間及びアセトアルデヒドの発生は増大する。特に、全ての除去剤がフラッシュタンクで除去されていない場合、排気押出機は1つの最後の脱蔵工程となるという利点を有する。除去剤を完全に取り除くことを必要とせず、残留アセトアルデヒドが存在するときは、さらに脱蔵を促進するための第2の除去剤を押出機に添加することができる。本発明の組成物は、射出成形、気体補助射出成形、吹込成形、押出熱成形等の方法によって、例えば構造部品などの成形物品を製造するのに有用である。その物品はまた、商品を包装するのに適した物品、又は包装されて販売されることのできるペレット化ポリエステルを含むことができる。成型は一般に、ラムアキュムレータのような装置で、すなわち商品として入手可能な成型機、例えば150トンシンシナティ(Cincinnati)成型機で行われることができる。ラムアキュムレータの使用に際しては、それらが2つ1組になって配列されていることが好ましい。ラムの1つが満たされると、バルブが閉じてそのラムが溶融ポリエステルを型に押し込み、そこでそれが固化するまで冷却され、その時点で排出される。1つのアキュムレータラムがポリマーを型に注入している間に、もう一方は溶融物の流れで満たされつつある。そのアキュムレータは、充填されることと次いでポリマーを型に注入することを交互に行う。成形物中の最終的なアセトアルデヒドの濃度は、好ましくは約5ppmより少なく、より好ましくは約3ppmより少ない。

図3は本発明のもう1つの態様を示している。直接フラッシュタンク10から送入又は注入手段18に連続的に流れる代わりに、ポリエステルは、ポリエステル中のアセトアルデヒド含量をさらに減らすためのさらなる脱蔵のために、必要に応じて、最初のフラッシュタンクと同じ減圧条件に保持されている第2のフラッシュタンク44に流入することができる。流入又は注入手段18は抽出スクリーを含まないものである。この態様において、ポリエステルはフラッシュタンク10から、抽出スクリーを含まないものであってもよいライン16に沿って流れ、1つ又はそれより多いダイ46を通過してフラッシュタンク44の上部に入る。ダイ46は、必要に応じて、図3に示されているようにマニホールド形状に配列される。2つのフラッシュタンクの間をライン16における送入手段又は優位の差圧は、一般にポリマーを2つのフラッシュタンクの間を移動させるために必要とされる。また、この点で追加の除去剤を注入することも必要かも知れない。フラッシュタンク44内に蓄積された気体、蒸気又はアセトアルデヒドはいずれも排気口48を通過して放出される。このポリマーはフラッシュタンク44の底部に集められ、次にライン60を通してポンプ又は注入手段18に送り、フラッシュタンク44の底部から集められたポリエステルを抜き出す。ポリマーは次いで送入又は注入手段18からライン20に沿って成型装置22に流入し、そこで前記のようなプレフォームに成形される。

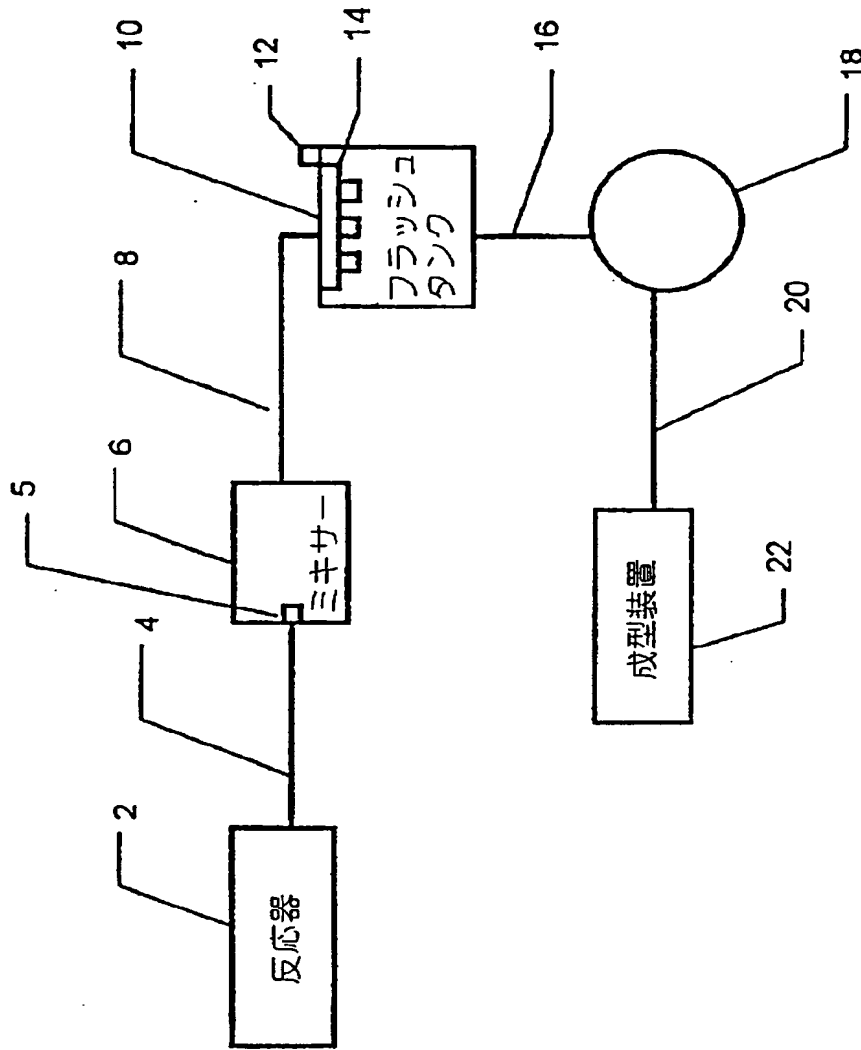
図2に示されるような、もう一つの態様において、ポリエステルホモポリマー又はコポリマー前駆体は反応器2で重合された後、溶融されたポリエステルは、必要に応じて、複数のミキサーに流入することができる。図2を参照すると、溶融ポリエステルは、その溶融ポリエステルを、中間固化させることなく、反応器2からライン4及び24に沿ってミキサー6及び26に移送することができる。ミキサー6及び26に到達したとき、アセトアルデヒド除去剤を注入ノズル5及び25によってポリエステル中に注入する。ミキサー6及び26は、溶融ポリエステルとアセトアルデヒド除去剤との混合物を、超気圧下で作成することができる。ポリエステル-除去剤混合物がミキサー6及び26で形成されると、混合物はライン8及び28に沿って、それぞれ減圧状態が保たれているフラッシュタンク10及び30の上部に、1つ又はそれより多いダイ14及び34を通過して流入する。ミキサー6及び26に背圧を与えるダイ14及び34は、必要に応じて、マニホールド形状に配列することができる。ダイ14及び34は、ポリエステルをフィラメント又はリボンに押し出して、フラッシュタンク10及び30内の脱蔵の効率を向上させる。フラッシュタンク10及び30内に蓄積された気体、蒸気又はアセトアルデヒドはいずれも排気口12及び32を通過して放出される。次いでポリエステルはフラッシュタンク10及び30の底部に集められ、そしてライン16及び36に沿って、集められたポリエステルをフラッシュタンク10及び30の底部から抜き出す、送入又は注入手段18及び38に送られる。ポリエステルは次いで、送入又は注入手段18及び38からライン20及び40に沿って成型装置22及び42に流入し、前記のようにそこでプレフォームに成形される。

異なる脱蔵ラインは、異なる添加物、例えば着色料又は顔料がそれぞれのミキサーに添加してもよいが、ポリマー系は単一の重合反応器からのものである。所定の脱蔵ラインに追加の反応が求められる場合には、追加の反応時間を賄うために、ミキサー6又は26としては二軸押出機が好ましい。ItVの著るしい増大が望まれる場合には、長い重合時間及び非常に低い減圧が求められるが、それには慣用的な押出機は実用的ではない。代わりに重合反応器は必要とされる。この態様で用いられる除去剤は反応器の部分、好ましくは反応器の終端部を通して添加される。それぞれの、必要に応じた脱蔵ラインはまた、追加のポリマー成分を二軸押出混合機に添加して、所望のエステル交換レベルのために十分な時間を与えることにより、異なるコポリマー、例えばPET/PEN又はPET/PCTを製造することができる。この追加のポリマー成分は、未ペレット化ホモポリマーを用い付随押出機(satellite extruder)を介して二軸押出機に供給されることができ、またフラッシュタンクでの脱蔵の前もしくは後に別の重合反応器から送入されることもできる。

ポリエステル-除去剤混合物を作成する前に、アセトアルデヒド低減剤を、必要に応じて、ポリエステル中のアセトアルデヒドの量を減らすために添加してもよい。アセトアルデヒド低減剤はまた、脱蔵されたポリエステルに、それがフラッシュタンクから取り出された後、ポリエステル中のアセトアルデヒドの量をさらに減少させるために、成型の前に添加してもよい。アセトアルデヒド低減剤の合計量を少量にし、過剰なプレフォームの曇り(hazing)が起らないようにすることは重要である。ポリマー100lbs当たりの添加物を約0.5lbより少ない量にすることが好ましい。好ましいアセトアルデヒド低減剤には、これに限定されるものではないが、ポリアミド及びポリエステルアミドが含まれる。その添加物を完全にポリマーと混合するように設計された混合の区域が準備されるべきである。この区域の滞留時間は、典型的には約20秒より少なくすべきである。

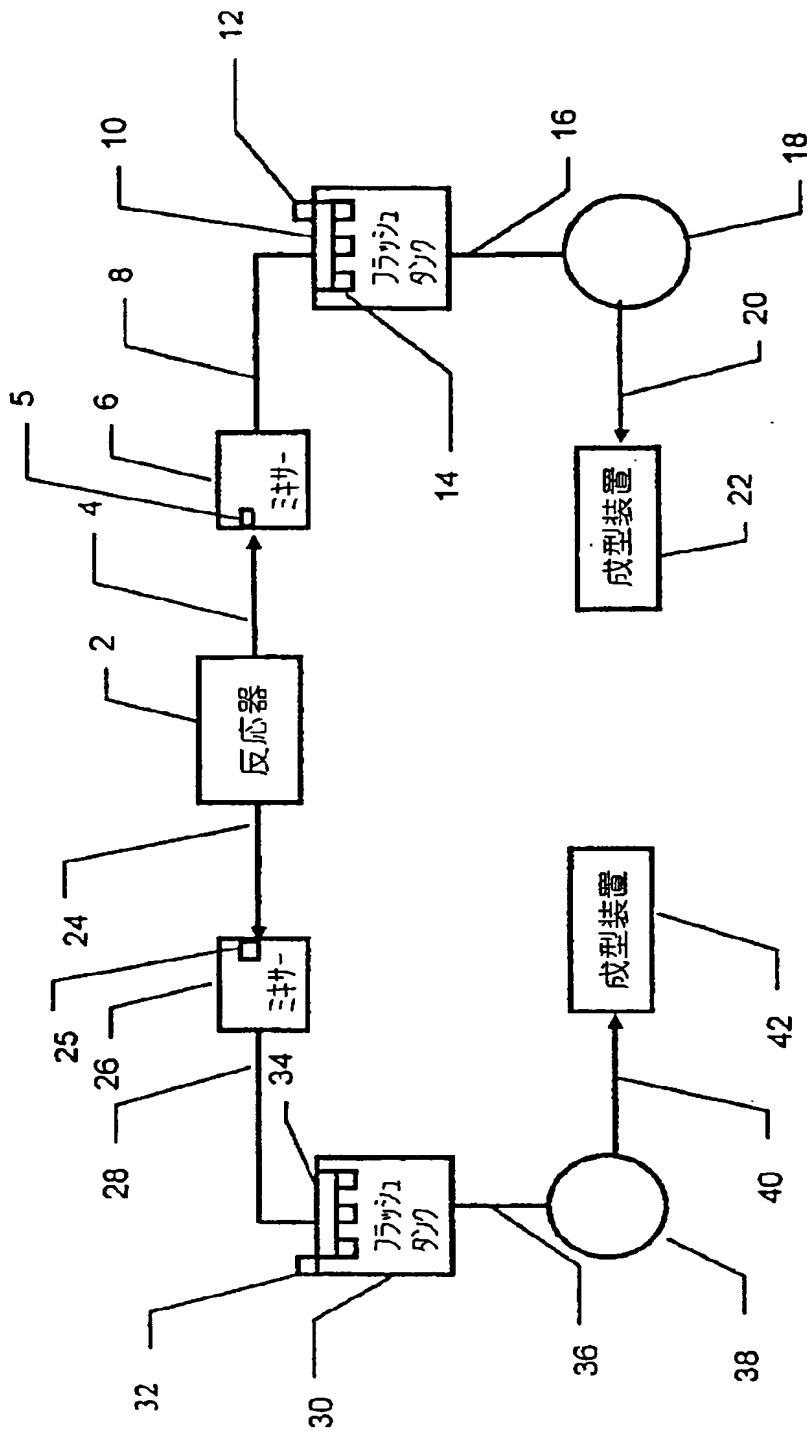
【図1】

図1



【図2】

図 2



【図 3】

図 3

